

Andrzej Janocha

*Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno*

## Badania procesów korozji w odwiertach o dużej zawartości rtęci

### Wprowadzenie

Pierwsze doniesienia o rtęci w gazie pochodzą z przełomu lat 60. i 70. ubiegłego wieku. W Polsce pierwiastek ten jest obecny w gazie ziemnym na odwiertach w wielu złożach Niżu Polskiego [2].

Tablica 1. Zawartość rtęci na głowicy w wybranych kopalniach

Kopalnia/odwiert	Zawartość Hg [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ]
Racot	100
Bonikowo	210
Kościan	226
Radlin	20
Paproć	350

Rtęć w gazie ziemnym występuje niemal w całości w stanie wolnym, natomiast w kondensatach i w cieczach ropopochodnych organiczne związki rtęci mają znaczny udział, mogąc nawet stanowić dominującą formę tego pierwiastka [1, 3].

Badania przeprowadzono w dwóch aspektach: na próbkach kopalnianych i na próbkach laboratoryjnych. Na fotografii 1 przedstawiono zdjęcie próbek rzeczywistych (kopalnianych), pozyskanych z odwiertów zawierających w gazie ziemnym rtęć – widoczny jest wpływ jej obecności

w gazie na korozję materiału rur. Powierzchnia ubytku korozyjnego jest nierównomierna, pokryta nalotem o zabarwieniu rdzawym i ciemnopopielatym.



Fot. 1. Widok wewnętrznej powierzchni wycinka, z wżerami korozyjnymi

Wycinek stanowi złącze spawane rur. Od strony wewnętrznej powierzchnia wycinka – zarówno na spawie jak i na materiale rodzimym – pokryta jest wżerami korozyjnymi, o zabarwieniu ciemnopopielatym i rdzawym.

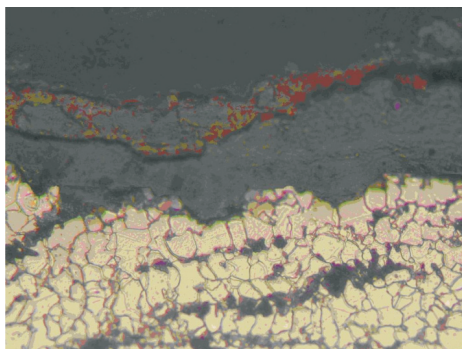
W tablicy 2 przedstawiono wyniki analizy chemicznej wycinków rur, wykonanej metodą spektralną. Skład chemiczny stali nie jest w pełni zgodny z normą i nie odpowiada gatunkowi L360NB (tablica 3).

Tablica 2. Wyniki analizy chemicznej wycinka rury

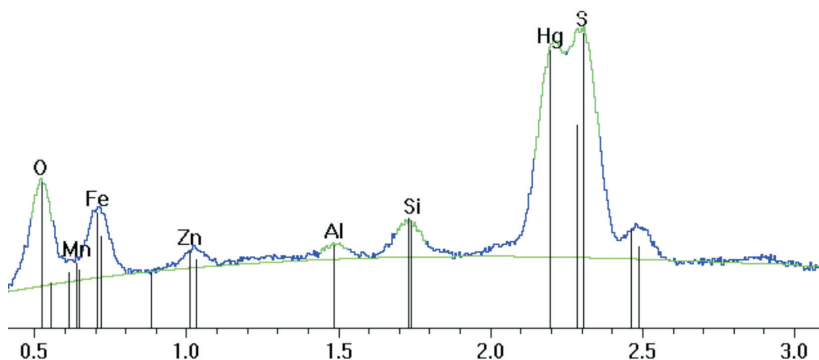
Skład chemiczny [%]												
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Mo	Nb	Ti	Co
0,139	1,42	0,343	0,009	0,007	0,087	0,080	0,041	0,046	0,021	0,037	0,009	0,020

Tablica 3. Skład stali do produkcji rur według PN-EN-10020 – stal L360NB

C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
0,20	0,45	1,60	0,025	0,020	0,10	0,05	0,04



Fot. 2. Mikrostruktura warstwy wierzchniej wycinka rury w obszarze ubytku korozyjnego. Dwustrefowa, nierównomierna warstwa zgorzeliny (250:1)



Rys. 1. Wyniki analizy spektralnej powierzchni zgorzeliny na wycinku w obrębie spoin (Si – 0,14%, O<sub>2</sub> – 9,08%, Fe – 17,09%, Al – 0,49%, Hg – 57,21%, S – 13,73%, Zn – 0,79%, Ca – 0,19%, Ba – 1,20%, Mn – 0,07%)

Z wycinka wykonano zgład metalograficzny prostopadły do powierzchni rury, co przedstawiono na fotografii 2.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy spektralnej powierzchni zgorzeliny na wycinku w obrębie spoin, zaś w tablicy 4 – zawartość głównych składników w zgorzelinie badanych próbek.

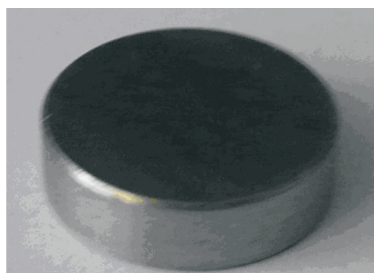
Tablica 4. Zawartość głównych składników w zgorzelinie badanych próbek

Oznaczany składnik	[% wag.]
Fe	17,09
Al	0,49
Hg	57,21
S	13,73
Ba	1,20

Analiza chemiczna wycinka na grubości 0,3 mm wykazała, że największy udział pierwiastkowy w ma w nim rtęć, której zawartość wynosi aż 57,2%. Wnioskować można zatem, że rtęć została zaadsorbowana przez rdzę oraz że w strudze cieczy przepływającej po dnie rury zawarte były związki tego pierwiastka, które w dużej części uległy redukcji i wbudowały się w strukturę zgorzeliny. Głębokość penetracji stali przez produkty korozji jest wysoka, sięgająca nawet 1/3 grubości ścianki rury, co prowadzi do wniosku, że na trasie głowica-separator przyodwiertowy na poziomych odcinkach rur (w przypadku używania stali L360NB) należy stosować grubsze ścianki.

### Metodyka badawcza i badania laboratoryjne

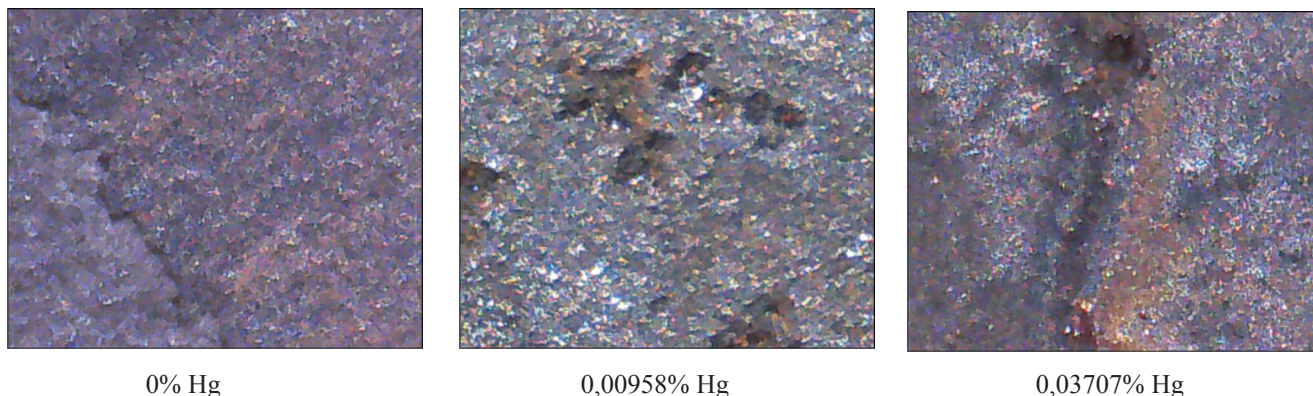
Badania laboratoryjne przeprowadzone zostały dla próbek stali L360NB, przy ich ekspozycji na działanie rtęci i jej związków. Kupony, w kształcie walca o średnicy 9,87 mm i wysokości 2,87 mm, wykonano techniką cięcia laserowego (fotografia 3).



Fot. 3. Próbką stali do badań

W pierwszej kolejności badano kupony próbek stali. Każdy kupon został dokładnie odluszczone i zważony. Średnia waga kuponów wynosiła około 17,3 g. Do naczynek wagowych, w których umieszczono kupony, wiano 5 ml roztworów w odpowiednich proporcjach. Roztwór podstawowy azotanu rtęci I miał stężenie 18,27 g/dm<sup>3</sup>, a zasolenie wody złożowej wynosiło 0,4 g/dm<sup>3</sup>.

Próbki te zanurzono w roztworach solanki z dodatkiem jednowartościowego związku rtęci, w różnych stężeniach, a następnie w okresie 67 dni poddano inkubacji w temperaturze 45°C. Fotografia 4 przedstawia kupony po przeprowadzonym badaniu (ich zdjęcia wykonano mikroskopem wyposażonym w kamerę, przy dziesięciokrotnym powiększeniu).



0% Hg

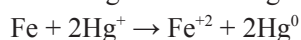
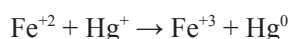
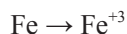
0,00958% Hg

0,03707% Hg

Fot. 4. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni kuponów (10:1)

Pomimo nierównomierności uszkodzenia korozyjnego badanych próbek, wraz ze wzrostem stopnia naruszenia powierzchni kuponów zauważa się wzrost zawartości rtęci.

W związku z lekko kwaśnym odczynem solanki i roztworów rtęci, najbardziej prawdopodobnymi reakcjami jakie mogą zachodzić są:

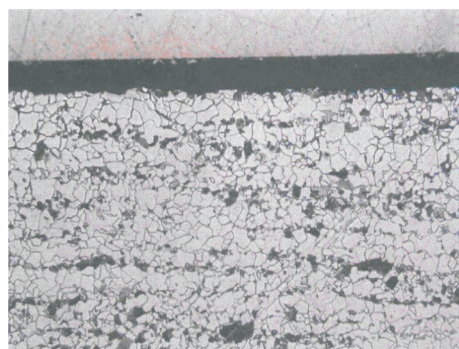


Zredukowana postać rtęci pozostaje w naruszonej korozją strukturze stali.

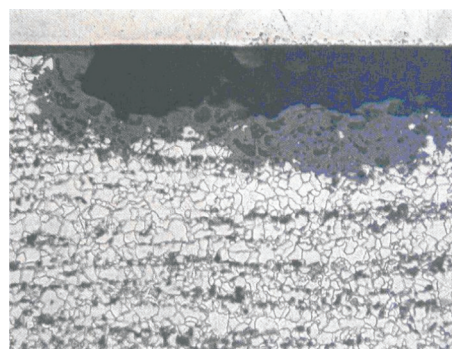
Na fotografii 5 przedstawiono przekrój mikrostruktury

warstwy podłoża stalowego kuponów na grubości od 0 do około 0,3 mm od powierzchni. Podane pod zdjęciami zawartości rtęci dotyczą roztworów, w których kupony były zanurzone.

Fotografia 5 uwidacznia drobnoziarniste struktury perlityczno-ferrytyczne w podłożu oraz liczne objawy głębokiej korozji wżerowej. Wraz ze wzrostem zawartości rtęci w roztworze zauważa się również wzrost obszaru zgorzeliny korozyjnej. Z fotografii 5 wynika, że przy pewnym stężeniu rtęci następuje wysycenie wolnych miejsc adsorpcyjnych na jej powierzchni, lub też rtęć penetruje głębsze – niż tylko powierzchniowe – struktury stali, które nie były analizowane.



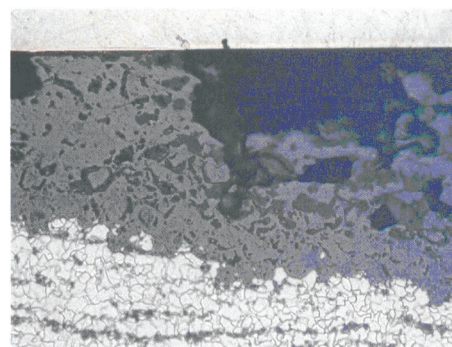
0% Hg



0,01416% Hg



0,03249% Hg



0,04624% Hg

Fot. 5. Mikrostruktura podłoża stalowego i zgorzeliny (powiększenie 250:1)



## Podsumowanie

1. Rtęć w gazie ziemnym zagraża urządzeniom wydobywczym, wyposażeniu przygłowicowemu, rurociągom i instalacjom kopalnianym.
2. Aparatura kontrolno-pomiarowa (częściowo wykonywana z metali o dużej skłonności do tworzenia amalgamatów, takich jak Al, Zn, itp.) powinna być wymieniona na wersję odporną na działanie par i związków rtęci.
3. Rekomendowane przez producentów rodzaje stali do tego typu zastosowań nie są wolne od zagrożeń.
4. Należy stosować (zwłaszcza w obszarze przygłowicowym) najwyższej jakości sposoby spawania, w tym ich wyzarzania. Absolutnie konieczne jest wyeliminowanie używania topników spawalniczych i wykończenia powierzchni wewnętrznej rurociągów z użyciem glinu.
5. Materiał rur określany jako stal L360ND nie dotrzymuje w pełni standardów normatywnych. Stal ta – w stosunku do normy – zawiera za dużo miedzi, a za mało wanadu, niobu i tytanu.
6. Rtęć w płynach złożowych występuje w różnych postaciach: rtęci pierwiastkowej oraz organicznych i nieorganicznych związków rtęci. W gazie ziemnym dominująca jest postać pierwiastkowa, natomiast w towarzyszących jej kondensatach węglowodorowych i wodnych niebagatelny udział stanowi także rtęć w postaci związanej, przy czym ta ostatnia jest najbardziej agresywna pod względem procesów korozyjnych. W poziomych odcinkach rur i urządzeń, osiadające na ich dnie cieczki kondensujące robią największe spustuszenie korozyjne.
7. W niektórych przypadkach jeszcze większym zagrożeniem jest rtęć pierwiastkowa *in statu nascendi*, pochodząca z zachodzących reakcji redukcji związków rtęci. Takie pojedyncze atomy rtęci mają zdolność głębokiej penetracji i zajmowania wolnych przestrzeni w warstwie powierzchniowej korodującej stali (utleniającego się żelaza). Zgorzelina w tym obszarze jest porowata i spękana, co umożliwia medium korozyjnemu (cieczy złożowej zawierającej kolejne porcje rtęci i kwasu węglowego) dostęp do podłoża stalowego.

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.11.2010 r. Przyjęto do druku 13.01.2011 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

## Literatura

- [1] Edmonds B., Moorwood R.A.S., Szczepanski R.: *Mercury partitioning in natural gases and condensates*. GPA European Chapter Meeting London, March 1996.
- [2] Lubaś J.: *Rtęć w permsko-karbońskich gazach ziemnych Niżu Polskiego*. Prace Instytutu Nafty i Gazu, 1986.
- [3] Zettlizer M., Scholer H.F., Eiden R., Falter R.: *Distribution of Elemental, Inorganic and Organic Mercury in North German Gas Condensates and Formation Brines*. Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 18–21 February 1997.



Dr Andrzej JANOCHA – adiunkt Zakładu Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych Instytutu Nafty i Gazu O/Krosno. W 1982 r. ukończył Wydział Chemiczny UMCS w Lublinie, w 1989 r. uzyskał tytuł doktora nauk technicznych, specjalność: technologia eksploatacji płynów złożowych. Członek SITPNiG, Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz European Society of Membrane Science and Technology.